

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009468785

WPI Acc No: 93-162324/199320

XRAM Acc No: C93-071874

XRPX Acc No: N93-124473

**Low specific resistance semiconductor tungsten target prodn. - by
sintering tungsten@ powder under pressure, heating in hydrogen@ atmos.,
then hot working**

Patent Assignee: HITACHI METALS LTD (HITK)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 5093267	A	19930416	JP 91280824	A	19911001	C23C-014/34	199320 B

Priority Applications (No Type Date): JP 91280824 A 19911001

Patent Details:

Patent	Kind	Lat	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 5093267	A		5			

Abstract (Basic): JP 5093267 A

W powder is sintered under pressure, heated in H₂ atmos., retained and hot-worked to form target of C below 50 ppm, O below 30ppm and having relative density more than 97% with crystal grains crumbled substantially in a certain direction.

ADVANTAGE - The obtd. W film is of small particle formation and low specific resistance.

Dwg.0/1

Title Terms: LOW; SPECIFIC; RESISTANCE; SEMICONDUCTOR; TUNGSTEN; TARGET; PRODUCE; SINTER; TUNGSTEN; POWDER; PRESSURE; HEAT; HYDROGEN; ATMOSPHERE; HOT; WORK

Derwent Class: L03; M22; U11; V05

International Patent Class (Main): C23C-014/34

International Patent Class (Additional): C22C-001/04; H01L-021/285

File Segment: CPI; EPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04101567

TUNGSTEN TARGET FOR SEMICONDUCTOR AND ITS MANUFACTURE

PUB. NO.: **05-093267** [JP 5093267 A]

PUBLISHED: April 16, 1993 (19930416)

INVENTOR(s): MATSUMOTO SHUNICHIRO

HIRAKI AKITOSHI

APPLICANT(s): HITACHI METALS LTD [000508] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 03-280824 [JP 91280824]

FILED: October 01, 1991 (19911001)

INTL CLASS: [5] C23C-014/34; C22C-001/04; H01L-021/285; H01L-021/285

JAPIO CLASS: 12.6 (METALS -- Surface Treatment); 12.2 (METALS --
Metallurgy & Heat Treating); 12.3 (METALS -- Alloys); 42.2
(ELECTRONICS -- Solid State Components)

JAPIO KEYWORD: R031 (METALS -- Powder Metallurgy)

JOURNAL: Section: C, Section No. 1095, Vol. 17, No. 429, Pg. 8, August
10, 1993 (19930810)

ABSTRACT

PURPOSE: To provide a tungsten target for a semiconductor small in the generation of particles, capable of obtaining low specific resistance value, extremely small in the amount of impurities and furthermore high in density and its manufacturing method.

CONSTITUTION: The subject tungsten target for a semiconductor has <=50ppm carbon content, >=30ppm oxygen content and >=97% relative density as well as has a shape in which crystalline grains are crushed in a certain direction. Furthermore, as for the method for manufacturing the subject tungsten target for a semiconductor, tungsten powder is sintered, and the obtained sintered body is moreover held under heating in a hydrogen atmosphere and is thereafter subjected to hot working.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-93267

(43)公開日 平成5年(1993)4月16日

(51)Int.Cl.⁵
C 23 C 14/34
C 22 C 1/04
H 01 L 21/285
識別記号 8414-4K
D 7412-4K
S 7738-4M
3 0 1 R 7738-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-280824
(22)出願日 平成3年(1991)10月1日

(71)出願人 000005083
日立金属株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(72)発明者 松本 俊一郎
島根県安来市安来町2107番地の2 日立金
属株式会社安来工場内
(72)発明者 平木 明敏
島根県安来市安来町2107番地の2 日立金
属株式会社安来工場内
(74)代理人 井理士 大場 充

(54)【発明の名称】 半導体用タンクステンターゲットおよびその製造方法

(57)【要約】

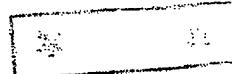
【目的】 パーティクルの発生が少なく、低い比抵抗値
が得られる。極めて不純物量が少なく、しかも密度の高
い半導体用タンクステンターゲットおよびその製造方法
を提供する。

【構成】 本発明の半導体用タンクステンターゲット
は、炭素量50ppm以下、酸素量30ppm以下、相
対密度97%以上であって、結晶粒がほぼ一定方向につ
ぶれた形状を有することを特徴とする。また、本発明の
半導体用タンクステンターゲットの製造方法は、タンク
ステン粉末を加圧焼結し、得られた加圧焼結体をさらに
水素雰囲気中で加熱保持後、熱間加工することを特徴と
する。

前面背面等其



(×500)



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素量50 ppm以下、酸素量30 ppm以下、相対密度97%以上であって、結晶粒がほぼ一定方向につぶれた形状を有することを特徴とする半導体用タンクスチルターゲット。

【請求項2】 タンクスチル粉末を加圧焼結し、得られた加圧焼結体をさらに水素雰囲気中で加熱保持後、熱間加工することを特徴とする半導体用タンクスチルターゲットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体デバイスの電極、配線形成に使用される高純度タンクスチルターゲットに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年の超LSIの高集積化の要求により、LSIに形成するゲート電極数が増加するとともに、配線が微細化されている。そして、ゲート電極の増加および配線の微細化は配線抵抗を増加する原因となる。このような配線抵抗の増大は電気的信号遅延の要因となる。このため、より抵抗値が低い材料を電極材や配線材として使用しようとする検討が盛んに行なわれている。そのなかにあって、純タンクスチルは低抵抗でかつ、半導体デバイス製造上で行なわれる種々の熱処理を施しても特性の変動が小さいことから、電極、配線用材料として非常に有望視されている。

【0003】 現在、LSIのタンクスチルの電極用あるいは配線用の薄膜は、スパッタリング法とCVD(化学気相蒸着)法を用いて製造されている。このうち、スパッタリング法は、タンクスチルターゲットを用いて、これをArガスでスパッタリングを行ってタンクスチル膜を形成するものであって、CVD法に比べて、簡単な装置でスパッタリングでき、成膜速度が早く、しかも取扱いが簡単であるという利点がある。そして、LSI等の半導体用途に使用されるタンクスチルターゲットの寸法は、処理基板(SIウエハ)寸法の大型化に比例して大きくなる傾向があり、従来直径φ200~254mmが標準であったターゲット寸法は最近ではφ300mm以上の直径が求められるようになり、将来的にはφ350~400mmが純タンクスチルターゲットの標準的な寸法になるものと考えられている。

【0004】 半導体用タンクスチルターゲットとしては、上述したように比較的大きな寸法であって、高純度でしかも高密度を有するものでなければならない。大きな寸法のターゲットを製造しようすると低密度になりやすいが、低密度の材料ではスパッタリングターゲットとして加工すると、熱間圧延やターゲット形状を得るために研削等の機械加工工程および洗浄工程中に、焼結体内にNaイオン等の汚染物質が浸透し、ターゲットの純度を低下させるとする問題がある。また、密度が低い焼

結体をスパッタリングターゲットとして用いた場合、スパッタ放電は非常に不安定で、異常放電を生じやすい。異常放電を生ずると、ターゲット表面の異常放電発生部分で局部的に溶融し、溶融した箇所からスプラッシュが発生する。この為、低密度のターゲットを用いて成膜した純タンクスチル膜の表面には、前記スプラッシュを原因とする通常パーティクルと呼ばれている粒状の付着物が多数発生する。

【0005】 このパーティクルの粒径は1~10 μm程度のものが最も多い。特に超LSIの場合、配線幅は通常1 μm以下(サブミクロン)と非常に狭いものであるため、パーティクル付着が起こると、シャドウイングによって、所定の配線幅より狭い部分が生じる場合がある。この部分は抵抗値が増加するため、半導体素子の動作不良の原因となる。また半導体素子の作動時に発生する熱応力がこの部分に集中するため配線切れが起こり易くなる。このため、半導体用途のターゲットの場合、スパッタ膜表面のパーティクル発生が少ないターゲット、すなわち高密度を有するターゲットを使用することが望ましい。このようなタンクスチルターゲットの製造方法としては、特開昭61-107728に記載されているような電子ビーム溶解を用いてインゴットを作製し、このインゴットを熱間で圧延する溶解-熱間圧延法、特開平3-150356に記載されるようなホットプレスあるいは熱間静水圧プレス(以下HIPという)等で加圧焼結し熱間で圧延する加圧焼結-熱間圧延法が知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 前記の特開昭61-107728に記載のような、電子ビーム溶解による純タンクスチルインゴットは結晶粒が粗大化し易く、半導体用ターゲット用途のように大きなインゴットを必要とする場合は、特に結晶粒の粗大化は著しい。純タンクスチルの場合、結晶粒が粗大化すると機械的に脆くなり、熱間加工性についても極度に悪くなる。この為、電子ビームで溶解した純タンクスチルインゴットを熱間圧延材用素材として用いた場合、加工中に容易に割れを生じてしまう結果となる。特にこの傾向はタンクスチルインゴット径が大きくなるほど著しくなる。

【0007】 また、ホットプレスを用いる加圧焼結法の場合、黒鉛型に純タンクスチル粉末を充填し真空中、あるいは不活性ガス雰囲気中で加圧焼結を行うのが一般的である。この時の加圧圧力は黒鉛型の強度上の問題から200~300kgf/cm²に制約される。しかし純タンクスチルは温度1200°Cを超えると、炭化物形成傾向が著しく、得られる焼結体の炭素含有量は数百ppmオーダーとなる。他方、HIPを用いた加圧焼結ではメタルカプセルに純タンクスチル粉末を充填した後、カプセル中を真空脱気し、HIP装置のなかに設置しその後加圧焼結を行うのが一般的である。HIPによる加圧

焼結条件は、圧力 2000 kg/cm^2 、温度 2000°C まで可能であるが、メタルカプセルを使用する場合その材質の制約を受ける。すなわち、高温ではタンクステンとメタルカプセルが反応して焼結体を汚染してしまうという問題がある。本発明の目的は、極めて不純物含有量が少なく、しかも密度が高い半導体用タンクステンターゲットおよびその製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は加圧焼結後に熱間加工を行うタンクステンターゲットの製造を検討した結果、加圧焼結後に水素中での加熱処理を行うことにより、極めて高純度であって、しかも密度の高いタンクステンターゲットが得られることを見出した。すなわち、本発明のターゲットは炭素量 5.0 ppm 以下、酸素量 3.0 ppm 以下、相対密度 97% 以上であって、結晶粒がほぼ一定方向につぶれた形状を有することを特徴とする半導体用タンクステンターゲットである。また、本発明の方法はタンクステン粉末を加圧焼結し、得られた加圧焼結体をさらに水素雰囲気中で加熱保持後、熱間加工することを特徴とする半導体用タンクステンターゲットの製造方法である。

【0009】

【作用】本発明の製造方法においてまず加圧焼結を行うのは、密度を 80% 以上とし、次工程の水素雰囲気中で加熱保持する際に、クラックの発生を防止するためである。前述したように最近は特に大きい形状のターゲットが要求され、クラックの発生を抑制するためには、加圧焼結によりクラックの発生しない十分に高い密度にする必要がある。このような加圧焼結の方法としては HIP およびホットプレス等が挙げられる。

【0010】このようにして得られた加圧焼結体を水素雰囲気中で加熱保持する。本発明の最大の特徴はこの水素雰囲気中で加熱処理する工程を加えたこと、および加圧焼結のみでは不十分であった密度を熱間加工を追加することにより相対密度を 97% 以上にしたということである。この水素雰囲気中の加熱処理は、第1に加圧焼結体の酸素を除去するためであり、第2に焼結体密度をさらに高いものとするために行われる。この水素雰囲気中の加熱保持の温度としては 1600°C 以上が望ましい。これは酸素の効率的な除去と、 80% 程度の加圧焼結体であっても、次工程の熱間加工が可能となる相対密度 90% 以上まで密度を上げることができるためである。また、熱間加工は加工開始温度 1300°C から可能であるが、純タンクステンの場合温度 1200°C 以下で急激に脆くなる傾向がある。このため加工中も良好な加工性を維持するためには開始温度を 1600°C 以上にするほうが望ましい。熱間加工を熱間圧延で行う場合、圧下率については密度 97% 以上を得るために 40% 以上とすることが望ましい。このような工程により炭素量 5.0 ppm 以下、酸素量 3.0 ppm 以下、相対密度 97%

%以上であって、熱間加工を適用したことによりこのターゲットの組織は、結晶粒がほぼ一定方向につぶれた形状を有する特徴のあるターゲットとなる。この結晶粒がほぼ一定方向につぶれた形状とすることにより、ターゲットの深さ方向に延びる粒界が少なくなる。これにより、それぞれの結晶方位が異なることによる粒界でのスパッタ速度の差に起因したターゲット表面の凹凸の発生を防止でき、パーティクル発生の防止は効果がある。

【0011】

10 【実施例】

(実施例1) 5 N の純度を有し、平均粒径 $3.2 \mu\text{m}$ のタンクステン粉末を内径 $\phi 26.0 \text{ mm} \times$ 高さ 3.5 mm の寸法を有する軟鋼製のカプセルに充填し、その後、カプセル内を $10 \text{ マイナス} 4$ 乗 T_{orr} 以上の真空中にし、 400°C 加熱で 5 時間保持して真空脱気を行った後、脱気パイプを封止した。高純度タンクステン粉末を真空中封入した軟鋼カプセルを HIP 炉内に入れ HIP 处理を行った。HIP 条件は温度 1200°C 、圧力 1200 kg f/cm^2 で保持時間は 5 時間である。HIP 处理後、旋盤加工で HIP 烧結体外周の鉄皮を除去し、加圧焼結体を得た。この加圧焼結体の寸法は外径 $\phi 24.0 \text{ mm} \times$ 高さ 3.0 mm であった。また上記加圧焼結体の密度を測定したところ、相対密度 86.7% に達していた。更に上記加圧焼結体を水素雰囲気中、温度 1800°C で 24 時間保持をした。水素雰囲気中の加熱保持後、焼結体の外周にクラックの発生は認められなかった。また、焼結体の密度は 93.3% に達していた。

【0012】この焼結体をエッジ部分をグラインダーを使用して研磨して丸みを付け後、水素雰囲気中で 1600°C に加熱後、熱間圧延を開始した。熱間圧延はクロス圧延して 60% の圧下率で寸法 $\phi 33.0 \text{ mm} \times 1.2 \text{ t}$ の高純度タンクステン圧延素材を得た。この圧延素材を機械加工して $\phi 30.0 \text{ mm} \times 1.0 \text{ t}$ 寸法を有する高純度タンクステンターゲットに加工した。得られたターゲットの相対密度は 99.5% で酸素含有量 1.3 ppm 、炭素含有量 2.2 ppm であった。得られたターゲットの組織を図1に示す。図1より本発明のターゲットは組織中の結晶粒が一定方向につぶれた特徴のある形状を有することが確認できる。このターゲットを用いて、6インチウエハにスパッタリングをおこなった。得られたタンクステン薄膜の比抵抗値を測定したところ $9.0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、6インチウエハ中の $0.5 \mu\text{m}$ 以上のパーティクルの量は 21 個である。従来の方法で得られた結晶粒が一定方向につぶれた形状をもたないターゲットではパーティクルの量は同じ評価方法で 100 個以上であったので、本発明のターゲットが半導体用のターゲットとして優れていることが確認できた。

【0013】(実施例2) 実施例1で行った HIP 温度および水素加熱保持温度を変え、他の条件は実施例1と同様にしてタンクステンターゲットを製造した。得られ

たターゲットの組織は実施例1と同様な組織中の結晶粒が一定方向につぶれた特徴のある形状を有することが確認できた。表1にターゲットの製造過程での条件と加圧焼結体相対密度、水素加熱保持後の相対密度とターゲットの相対密度を示す。また、得られたターゲットの炭*

* 素量、酸素量ならびにスパッタリングしたときの6インチウエハ当たりの0.5 μm 以上のパーティクル発生量および薄膜の抵抗値を表2に示す。

【0014】

【表1】

試料	HIP温度 (°C)	水素加熱 温度(°C)	加圧焼結体 密度(%)	水素加熱後 密度(%)	ターゲット 密度(%)
----	---------------	----------------	----------------	----------------	----------------

1	1200	1200	86.7	86.9	93.4	本発明法
2	1200	1400	86.7	88.2	96.2	"
3	1200	1600	86.7	90.1	98.5	"
4	1200	1800	86.7	93.3	99.5	"
5	1200	2000	86.7	96.5	99.6	"
6	1000	1800	52.1	87.3	95.3	"
7	1400	1800	90.2	94.1	99.6	"
8	1200	なし	86.7	なし	94.5	比較例
9	1400	なし	90.2	なし	98.8	"

【0015】

【表2】

試料	酸素量 (ppm)	炭素量 (ppm)	パーティクル 発生数(個/6"ウエハ)	比抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$)
----	--------------	--------------	------------------------	---------------------------------

1	362	23	183	16.4	本発明法
2	283	26	151	16.7	"
3	26	25	41	10.1	"
4	10	21	21	9.0	"
5	7	19	18	8.9	"
6	9	20	161	10.3	"
7	9	21	22	9.2	"
8	462	31	165	17.8	比較例
9	431	28	105	17.2	"

【0016】表1および表2より本発明の方法によって作成した試料No. 1ないし7から、水素雰囲気中の加熱保持により、HIPにより得られた加圧焼結体の密度をより高いものにすることができたことがわかる。また、試料No. 1ないし7は水素雰囲気中で加熱保持しない比較例である試料No. 8および9よりも、酸素および炭素の含有量が低いものとなり、比抵抗値も小さいものとなつたため半導体デバイスの電極、配線にとって好ましいターゲットとなつたことがわかる。また、特にHIP温度1200°C以上、水素加熱温度1600°C以上とした本発明の試料No. 3, 4, 5および7は、97%以上のターゲット密度が得られ、酸素含有量30 ppm以下および炭素の含有量50 ppm以下の特徴あるターゲットとなつた。これらのターゲットはスパッタリングによるパーティクルの発生数が50(個/6"ウエハ)以下と極めて少なく、比抵抗値も特に低いものが得られることが確認できた。

【0017】(実施例3) 5Nの純度を有し、平均粒径3.2 μm のタンクステン粉末をφ250の黒鉛型に充填しホットプレス圧力200 kgf/cm²、保持時間

2時間、温度1200°Cでホットプレスを実施し加圧焼結体を得た。この加圧焼結体の密度を測定したところ、相対密度は76.3%であった。この加圧焼結体を水素雰囲気中、温度1800°Cで24時間保持した。水素雰囲気中での加熱保持後の密度は92.1%であった。この焼結体をさらに実施例1と同様に熱間圧延をおこない、実施例1と同様のタンクステンターゲットを得た。得られたターゲットの組織は実施例1と同様な組織中の結晶粒が一定方向につぶれた特徴のある形状を有することが確認できた。このターゲットを用いて実施例1と同様に6インチウエハにスパッタリングをおこなつた。得られたタンクステン薄膜中の比抵抗値を測定したところ10.1 $\mu\Omega\text{cm}$ であった。また、6インチウエハ中の0.5 μm 以上のパーティクル数は46個である。

【0018】実施例1と比較すると、炭素含有量がやや多くなっているが、本実施例のホットプレス温度1200°Cでは、炭素含有量は50 ppm以下の範囲内であり、ホットプレスによっても、半導体デバイスの電極材あるいは配線材を形成に適したタンクステンターゲットが得られたことがわかる。

【0019】

【発明の効果】本発明の方法で製造される半導体用タンクステンターゲットは、従来の方法を用いて製造したタンクステンターゲットに比べて酸素含有量および炭素含有量が少なく、結晶粒がほぼ一定方向につぶれた組織を有し密度も高いものとなる。このターゲットを用いて、スパッタリングを行うことにより得られるタンクステン薄膜はパーティクルの発生が少なく、しかも低い比抵抗

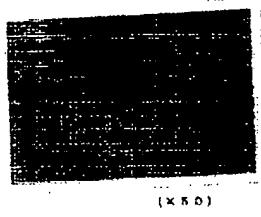
値を有するものとなる。本発明のターゲットを使用すれば、パーティクルが少なく、低い比抵抗値の電極および配線が形成できるため、誤動作が少なく、配線の切断等による破損の危険の少ない極めて信頼性の高い半導体装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明のターゲット材の金属ミクロ組織写真である。

【図1】

SEM写真



写 真

BEST AVAILABLE COPY

This Page Blank (uspto)